SÉRIE A, N° 2197
N° D'ORDRE :
3068

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

RENÉ GOLSE

1re THÈSE. — SYNTHÈSES DANS LA SÉRIE DU PHÉNYLACÉTYLÈNE.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 Janvier 1948 devant la Commission d'examen

MM. DUPONT..... *Président.*
VAVON..... } *Examinateurs.*
KASTLER.....

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du Candidat : **GOLSE**
Prénom : **René.**

Date de la soutenance : 21 janvier 1948.
Numéro d'ordre : 3068. *Série A, n°* 2197.

GOLSE (René). — Synthèses dans la série du phénylacétylène. — *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 43 p., 3 courbes.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2197. N° 3068.

GOLSE (René). — Synthèses dans la série du phénylacétylène. — *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 43 p., 3 courbes.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2197. N° 3068.

GOLSE (René). — Synthèses dans la série du phénylacétylène. — *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 43 p., 3 courbes.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2197. N° 3068.

GOLSE (René). — Synthèses dans la série du phénylacétylène. — *Paris*, Masson, 1948. In-8°, 43 p., 3 courbes.

Th. Sc. Phys., Paris, 1948. Série A, 2197. N° 3068.

Série A, N° 2197
N° d'ordre :
3068

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

René GOLSE

1re THÈSE. — Synthèses dans la série du phénylacétylène.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 21 Janvier 1948 devant la Commission d'examen

MM. DUPONT..... *Président.*
VAVON..... } *Examinateurs.*
KASTLER..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM ..	† Botanique.
G. JULIA	† Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN.....	† Minéralogie.
A. DENJOY	† Théorie des fonctions.
L. LUTAUD.....	† Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS	† Enseignement de Physique.
Robert LÉVY.....	† Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	† Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	† Géologie.
P. PASCAL.....	† Chimie générale.
M. FRÉCHET.....	† Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Mme RAMART-LUCAS.	† Chimie organique.
FOCH	† Mécanique expérimentale. d s fluides
PAUTHENIER.....	† Electrotechnique générale.
DE BROGLIE.....	† Théories physiques.
JOB	† Chimie générale.
PRENANT	† Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY	† Mécanique appliquée.
COMBES..... ..	† Physiologie végétale.
GARNIER.....	† Géométrie supérieure.
PÉRES	† Mécanique rationnelle.
HACKSPILL	† Chimie minérale.
LAUGIER.....	† Physiologie générale.
TOUSSAINT.....	† Technique aéronautique
M. CURIE.....	† Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD	† Hautes temperatures.
CHAZY	† Mécanique analytique.
H. GAULT..	† Chimie appliquée.
CROZE	† Physique théorique et physique céleste.
DUPONT.....	† Théories chimiques.
VALIRON	† Calcul différentiel et calcul intégral.
BARRABÉ	† Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON.....	† Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS	† Mathématiques générales
Jacques BOURCART	Géographie physique et géologie dynamique.
AUBEL.....	† Chimie biologique.
Mme JOLIOT-CURIE.	† Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL.....	† Botanique.
CABANNES	† Recherches physiques.
GRASSÉ.....	† Zoologie. Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST.....	Chimie organique.
BOULIGAND.....	† Application de l'analyse à la géométrie.
CHAUDRON.....	† Chimie.
WYART.....	Minéralogie.
TEISSIER.....	† Zoologie.
MANGENOT.....	† Biologie végétale.
P. AUGER.....	† Physique quantique et relativité.
MONNIER.....	Physiologie générale.
PIVETEAU.....	Géologie.
ROCARD.....	† Physique.
H. CARTAN.....	Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	† Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....	Chimie (P. C. B.).
FAVART.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
COULOMB	† Physique du Globe.
Mlle COUSIN	Biologie animale (P. C. B.).
A. CHRÉTIEN.....	Analyse et mesures chimiques.
P. DRACH	Evolution des êtres organisés.
KASTLER.....	Physique.
CHATELET.....	† Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	† Génétique.
WURMSER	† Biologie physico-chimique.
BAUER.....	† Chimie-Physique.
RIVIÈRE	Géologie. (P. C. B.)
GAUTHERET	Biologie Végétale (P. C. B.)
LUCAS	Physique.
MAX-MORAND.....	Physique.
ARNULF.....	Optique appliquée.
A. THOMAS.....	Zoologie.
SOLEILLET.....	Physique.
FORTIER.....	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON.....	† Astronomie.
FROMAGEOT.....	Chimie biologique.
LAPORTE	Physique générale et Radio-activité.

Secrétaire..... CH. MONIER

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MON PÈRE, LE PROFESSEUR GOLSE
de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux.

A MA MÈRE

A Monsieur le Professeur DUPONT
Directeur-adjoint de l'Ecole Normale Supérieure.

Respectueux hommage

SYNTHÈSES
DANS LA SÉRIE DU PHÉNYLACÉTYLÈNE

Par René GOLSE

INTRODUCTION

Jusqu'à ce jour, la condensation du bromure de phényléthynylmagnésium avec les éther-oxydes α-halogénés n'a été que peu étudiée. On relève seulement dans la littérature chimique les travaux de Jozitsch, limités aux cas de l'oxyde de méthyle chloré [1], de l'oxyde d'éthyle α.β-dichloré [2] et de l'oxyde de propyle et de chlorométhyle [3].

La généralisation de cette réaction à d'autres éther-oxydes halogénés est le point de départ de ce travail.

Dans la série de l'oxyde d'éthyle, nous avons choisi l'oxyde d'éthyle α-chloré et l'oxyde d'éthyle α.β-dibromé, plus facile à préparer que l'oxyde d'éthyle α.β-dichloré utilisé par Jozitsch.

Parmi les éthers halogénés qui dérivent de l'oxyde de méthyle propyle, les oxydes de méthyle propyle α-chloré, α.β-dibromé, et α.γ-dichloré ont servi successivement de matière première ainsi que les oxydes de méthyle propyle α.γ-dibromé et de méthyle propyle α.β-dibromé γ-chloré, récemment préparés par MM. R. Quelet et R. Pineau.

Ainsi, la synthèse de dérivés nouveaux du phénylacétylène a pu être réalisée.

Leur étude systématique devait comporter en premier lieu l'examen des propriétés de la triple liaison vis-à-vis du brome et de l'hydrogène.

Un certain nombre des composés obtenus possédaient un atome d'halogène. Nous avons considéré son aptitude réactionnelle :

1° en essayant de l'éliminer sous forme d'hydracide, de manière à créer une double liaison ;

---

(1) Jozitsch, Orelkine, *J. Soc. Phys. Chim. Russe*, 1910, 42, 373.
(2) Jozitsch, *id.*, 1906, 38, 920.
(3) Jozitsch, *id.*

2° en cherchant à lui substituer des radicaux organiques au moyen des réactions classiques des dérivés halogénés.

La première partie de ce travail a trait aux composés formés à partir des oxydes d'éthyle α-chloré et α.β-dibromé, soient respectivement l'éthoxy-3 phénylbutyne-1 et le bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1.

Nous avons été conduits dans la suite à préparer des dérivés non éthoxylés du phénylbutyne-1. Ils ont été soumis à la même étude que les précédents et font l'objet de la seconde partie.

Enfin, la troisième partie est consacrée aux produits de condensation du bromure de phényléthynylmagnésium avec les oxydes de méthyle propyle halogénés.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Bordeaux, sous la direction de M. le Professeur Quelet. Avant d'en aborder l'exposé, nous tenons à exprimer à ce Maître nos sentiments de respectueuse gratitude pour les conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer et pour la bienveillance avec laquelle il a dirigé nos recherches. L'atmosphère de cordialité qu'il a su créer dans son Laboratoire a été pour nous le meilleur encouragement. Qu'il soit assuré de la reconnaissance que nous lui gardons pour les marques de sollicitude qu'il nous a témoignées en maintes circonstances.

Une part de nos remerciements va à M. le Professeur Chelle de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux, qui nous a toujours porté de l'intérêt; c'est dans son laboratoire que nous avons débuté comme assistant.

Nous remercions également M. Allard, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Bordeaux, des conseils qu'il nous a donnés.

Que M. Paty, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Nancy, veuille bien trouver lui aussi l'expression de notre gratitude pour l'aide qu'il nous a toujours si amicalement apportée.

PREMIÈRE PARTIE

SÉRIE DE L'ÉTHOXY-3 PHÉNYLBUTYNE-1

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DU BROMO-4 ÉTHOXY-3 PHÉNYLBUTYNE-1

Le bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1 s'obtient par action du bromure de phényléthynylmagnésium sur l'oxyde d'éthyle α.β-dibromé :

$$C_2H_5 — O — CHBr — CH_2Br.$$

On sait que l'atome d'halogène lié au carbone en position α est de beaucoup le plus réactif. En particutier, la réaction avec les organo-magnésiens porte exclusivement sur le brome situé en α, si l'on a soin d'opérer avec des proportions équimoléculaires et d'introduire la solution de Grignard dans l'éther halogéné. On peut écrire :

$$R — Mg — Br + C_2H_5 — O — CHBr — CH_2Br \rightarrow R — CH\begin{matrix}OC_2H_5\\CH_2Br\end{matrix} + MgBr_2.$$

Préparation du phénylacétylène

C'est la méthode de Bourguel qui se prête le mieux à l'obtention d'importantes quantités de cette substance (1).

Dans une suspension d'amidure de sodium au sein d'une fraction de pétrole bouillant à une température supérieure à 180°, on introduit goutte à goutte de l'α-bromostyrolène ou de l'ω-bromostyrolène, le milieu étant chauffé à 150°-160° et soumis à une vive agitation.

Pour 1 kg. de bromostyrolène, on doit utiliser 500 g. d'amidure de sodium et 2 litres de pétrole.

La réaction s'accompagne d'un abondant dégagement d'ammoniac. Une demi-heure après l'addition de la dernière goutte de bromosty-

(1) *Ann. Chim.*, 1925 [10], 3, 225.

rolène, l'attaque est pratiquement terminée. On laisse refroidir puis on hydrolyse par de la glace pilée. La phase supérieure est lavée à l'eau puis séchée sur du sulfate de soude anhydre. On distille sous un vide peu poussé. Le phénylacétylène passe en tête.

Le produit brut, séché par agitation avec de la potasse sèche, est rectifié à la pression ordinaire. On recueille 435 g. de produit bouillant à 141°-142° (Rendement : 78 o/o).

Préparation de l'oxyde d'éthyle α.β-dibrome

Lloyd C. Swallen et Cecil E. Boord (1) ont montré que le brome réagit sur l'oxyde d'éthyle α-chloré conformément à la réaction :

$$C_2H_5 - O - CHCl - CH_3 + Br_2 \rightarrow HCl + C_2H_5 - O - CHBr - CH_2Br.$$

L'obtention de l'oxyde d'éthyle α.β-dibromé nécessite donc deux opérations successives :

1° Préparation de l'oxyde d'éthyle α-chloré.

2° Traitement de l'oxyde d'éthyle α-chloré par le brome.

Oxyde d'éthyle α-chloré. — Dans un mélange à parties égales d'alcool éthylique et de paraldéhyde, on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec jusqu'à saturation. On a :

$$C_2H_5 - OH + CH_3 - CHO + HCl \rightarrow H_2O + C_2H_5 - O - CHCl - CH_3.$$

La réaction peut être conduite sans difficulté si l'on a soin d'éviter tout échauffement par un refroidissement énergique combiné à une agitation constante.

Le produit se sépare en deux couches : la partie supérieure constitue l'éther chloré brut ; on la sépare avec soin de l'eau saturée d'acide chlorhydrique, située au-dessous.

Le séchage est la partie la plus délicate de l'opération : en présence de chlorure de calcium, l'oxyde d'éthyle α-chloré se décompose lentement avec émission d'acide chlorhydrique ; or, pour être effectif, le contact avec l'agent desséchant doit être maintenu pendant au moins 12 heures et toute trace d'eau amènerait une résinification importante, lors de la distillation.

Le meilleur procédé consiste, à notre avis, à agiter l'éther chloré pendant 20 minutes avec une petite quantité d'anhydride phosphorique.

On filtre rapidement et on distille sous un vide partiel.

$$Eb_{170} = 53°.$$

---

(1) *J. amer. chem. Soc.*, 1930, 52, 651.

Oxyde d'éthyle α.β-dibromé. — L'oxyde d'éthyle α.β-dibromé s'obtient en ajoutant par petites portions la quantité théorique de brome à l'éther chloré refroidi dans un bain de glace. L'acide chlorhydrique qui se dégage est absorbé dans de l'eau.

Vers la fin de l'opération, la réaction devient moins vive. Lorsque l'addition est terminée, on laisse reposer quelques heures pour permettre à la totalité du brome d'être absorbée. Le produit est alors incolore ; on le distille directement.

Les auteurs indiquent comme point d'ébullition $Eb_{20} = 90^0$-91^0. En réalité, l'oxyde d'éthyle α.β-dibromé bout à 70° sous 17 mm.

Il est d'ailleurs inutile de le distiller si l'on a pris soin d'utiliser de l'oxyde d'éthyle α-chloré correctement rectifié et de le traiter par la quantité de brome exactement nécessaire.

Dans toutes les réactions où nous l'avons fait intervenir, ce produit brut a donné le même rendement que l'oxyde d'éthyle dibromé rectifié.

Préparation du bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1

Le bromure de phényléthynylmagnésium réagit sur l'oxyde d'éthyle α.β-dibromé en donnant le produit attendu, le bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1 :

$$C_6H_5 - C \equiv C - MgBr + C_2H_5 - O - CHBr - CH_2Br$$
$$\rightarrow MgBr_2 + C_6H_5 - C \equiv C - CH\begin{matrix} OC_2H_5 \\ CH_2Br \end{matrix}$$

On prépare tout d'abord une molécule-gramme de bromure d'éthylmagnésium avec :

Bromure d'éthyle	109 g.
Magnésium	24 g.
Ether anhydre	500 cm³

Après réaction, on introduit goutte à goutte 102 g. de phénylacétylène dilué de 100 cm³ d'éther. Il s'établit un abondant dégagement d'éthane. L'opération nécessite l'emploi d'un réfrigérant efficace, une importante quantité d'éther risquant d'être entraînée par ce gaz.

On termine en chauffant au bain-marie pendant 1 heure.

Dans un ballon de 3 litres à deux tubulures muni d'un réfrigérant ascendant, d'un agitateur mécanique et d'une ampoule à brome on met 232 g. d'oxyde d'éthyle α.β-dibromé dilué de trois fois son volume d'éther anhydre et on fait tomber goutte à goutte la solution de bromure de phényléthynylmagnésium. La réaction doit être modérée par immersion du ballon dans un bain de glace.

Il est pratiquement inutile d'opérer dans une atmosphère de gaz

inerte ; le bromure de phényléthynylmagnésium étant peu soluble dans l'éther et plus dense que ce solvant se trouve, de ce fait, préservé du contact de l'air. Pour le transvaser dans l'ampoule à brome sans risquer de l'oxyder, il y a avantage à utiliser un dispositif d'aspiration approprié. L'introduction étant terminée, on chauffe pendant 1 heure au bain-marie.

Après ce traitement le produit a bruni notablement. On le verse avec précaution sur de la glace pilée, additionnée d'acide chlorhydrique. La couche éthérée est séparée par décantation, lavée à l'eau et séchée sur sulfate de soude anhydre. On chasse ensuite l'éther et on distille sous pression réduite.

On obtient très peu de têtes, constituées par du phénylacétylène, mélangé aux produits d'hydrolyse de l'oxyde d'éthyle α.β-dibromé.

On recueille ensuite 150 g. d'un liquide jaunâtre, bouillant à 168° sous 25 mm. (rendement : 60 o/o) et qui représente le bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1.

Une légère décomposition a lieu durant la distillation. Les variations brusques de pression doivent être évitées avec soin ; il est commode d'employer un séparateur branché sur deux trompes à vide.

Caractères du bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1 $C_{12}H_{13}OBr$:

$$C_6H_5 - C \equiv C - CH\begin{cases} OC_2H_5 \\ CH_2Br \end{cases}$$

Liquide jaune, brunissant rapidement à l'air mais sans subir d'altération nuisible pour son emploi ultérieur.

Eb_{25} : 168° ; $n_D^{20} = 1{,}5638$; $d_4^2 = 1{,}306$. R. M. : tr. 62,99 ; calc. 61,445. Br o/o : tr. 31,81 ; calc. 31,62.

La constitution de ce dérivé est vérifiée par le fait que son oxydation permanganique donne uniquement de l'acide benzoïque, ce qui exclut l'éventualité d'une transposition analogue à celle qui a été observée lors de la condensation de l'oxyde de méthyle chloré avec le chlorure de benzylmagnésium. On sait qu'il se forme dans ces conditions un mélange des éther-oxydes méthyliques des alcools *o*- et *p*-méthylbenzyliques (1) :

$$C_6H_5 - CH_2MgCl + CH_3O - CH_2Cl \rightarrow MgCl_2 + C_6H_4\begin{cases} CH_3 \\ CH_2OCH_3 \end{cases}$$

D'autre part, l'ozonolyse du bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1 conduit à l'acide benzoïque.

(1) Gilman et Kirby, *J. amer. chem. Soc.*, 1932, 54, 345.

Action du brome sur le bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1 : Tribromo-1.2.4 éthoxy-3 phenylbutène-1 $C_{12}H_{13}OBr_3$.

La détermination de l'indice de brome du bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1, d'après la quantité d'halogène fixée après 1 heure en milieu chloroformique, a donné :

I. Br = 64,21

ce qui correspond sensiblement à la fixation de deux atomes (2,03). La réaction ne se poursuit pas si l'on prolonge la durée de l'expérience.

Le produit d'addition a pu être isolé à l'état cristallisé ; il s'agit du tribromo-1.2.4 ethoxy-3 phénylbutène-1 $C_{12}H_{13}OBr_3$:

$$C_6H_5 - CBr = CBr - CH\begin{matrix} OC_2H_5 \\ CH_2Br \end{matrix}$$

Pour le préparer, on traite 2,53 g. du dérivé acétylénique (1/100 de mol.-g.) en solution choroformique par la quantité équivalente de brome, soit 0,5 cm³, diluée de choroforme.

Sans laver, on chasse directement le chloroforme sous pression réduite.

Par refroidissement, il se forme des cristaux incolores, en paillettes, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool méthylique bouillant. F : 63°.

Br o/o : tr. 57,93 ; calc. 58,11.

CHAPITRE II

HYDROGÉNATION DU BROMO-4 ÉTHOXY-3 PHÉNYLBUTYNE-1 PAR LE NICKEL DE RANEY

L'hydrogénation de ce dérivé a tout d'abord été réalisée à froid et à la pression ordinaire en présence de nickel de Raney comme catalyseur et de la quantité de potasse nécessaire pour saturer l'acide bromhydrique formé.

On a utilisé :

Bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1 . .	25,3 g. (1/10 mol.-g.)

dissous dans :

Alcool	150 cm³
Nickel de Raney	5 g.
Potasse	5,6 g.

Les quantités d'hydrogène fixées en fonction du temps et les vitesses moyennes correspondantes sont mentionnées dans le tableau ci-dessous.

Par raison de commodité, les chiffres trouvés ont été multipliés par 10, de telle sorte qu'ils représentent l'hydrogénation d'une molécule-gramme.

Nous convenons de désigner par :

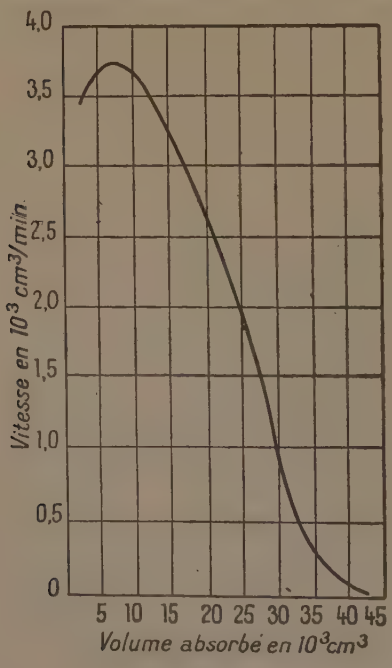
t, le temps exprimé en minutes ;

V, les volumes d'hydrogène fixé exprimés en centimètres cubes ;

v, les vitesses d'hydrogénation exprimées en centimètres cubes par minute établies d'après le volume fixé dans l'intervalle de $t - 1$ à t.

Nous faisons seulement figurer ici quelques-unes de nos déterminations :

t	V	v	t	V	v
1	3 160	3 160	10	26 990	1 740
2	6 850	3 690	15	31 930	630
3	10 010	3 160	20	33 950	330
4	13 180	3 170	25	35 010	170
5	16 140	2 960	30	35 750	110



Courbe I.

Ces valeurs ont permis d'établir la courbe I qui indique les variations de la vitesse d'hydrogénation en fonction du volume fixé.

Comme la vitesse devient négligeable vers la fin de l'opération, la réaction a été poursuivie pendant 1 heure à l'autoclave à une température de 50°, sous une pression de 100 kg./cm².

Après élimination du nickel et distillation de l'alcool, le produit a été repris par l'eau puis extrait à l'éther.

La distillation a donné 15 g. d'un liquide incolore, exempt d'halogène et ne fixant pas de brome.

On a donc obtenu le γ-éthoxybutylbenzène.

Constantes du γ-éthoxybutylbenzène $C_{12}H_{18}O$:

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CH\begin{cases} OC_2H_5 \\ CH_3 \end{cases}$$

Eb_6 : 93° ; $n_D^{20} = 1,4888$; $d_4^{20} = 0,930$. R. M. : tr. 55,22 ; calc. 55,682.

Anal. : Tr. o/o : C, 79,99 ; H, 10,32. — Calc. : C, 80,90 ; H, 10,11.
Tr. o/o : C_2H_5O, 25,17. — Calc. : C_2H_5O, 25,28.

Autre préparation du γ-éthoxybutylbenzène

Il nous a paru intéressant, pour vérifier la constitution de cet éther-oxyde, d'effectuer sa synthèse par condensation du chlorure de phényléthylmagnésium avec l'oxyde d'éthyle α-chloré. La réaction peut s'écrire :

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - MgCl + C_2H_5 - O - CHCl - CH_3 \rightarrow C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CH\begin{cases} OC_2H_5 \\ CH_3 \end{cases} + MgCl_2.$$

L'emploi du chlorure de phényléthylmagnésium doit être préféré à celui du bromure qui serait trop réactif.

On le prépare en partant du chlorure de phényléthyle, facile à obtenir par la méthode de Barger (1). Elle consiste à traiter l'alcool phényléthylique par le pentachlorure de phosphore en présence de chloroforme.

Pour préparer le chlorure de phényléthylmagnésium, on utilise :

Chlorure de phényléthyle. . . .	70 g. (1/2 mol.-g.)
Ether anhydre	300 cm³
Magnésium	12 g.

Après réaction, on introduit goutte à goutte en agitant 54 g. d'oxyde d'éthyle α-chloré dilué de 200 cm³ d'éther anhydre.

La température s'élève notablement ; on refroidit au moyen d'un mélange de glace et de sel.

Lorsque l'addition est terminée, on laisse en contact pendant 12 heures puis on hydrolyse par de la glace pilée et de l'acide chlorhydrique.

La couche éthérée est soumise au traitement habituel puis, on isole par distillation 40 g. (rendement : 45 o/o) d'un liquide présentant les

(1) *Chem. Soc. London*, 1909, 31, 2193.

mêmes constantes que celui qui résulte de l'hydrogénation précédente.

Son oxydation permanganique conduit à l'acide benzoïque.

L'examen de la courbe d'hydrogénation du bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1 montre que la vitesse ne subit pas de variation appréciable quand le premier tiers du volume total a été fixé.

D'autre part, si l'on arrête l'opération après absorption des deux tiers de ce volume, ce qui devrait correspondre au stade du dérivé éthylénique :

$$C_6H_5 - CH = CH - CH\begin{matrix} OC_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}$$

on peut voir qu'il subsiste encore du brome.

Il n'est donc pas possible d'isoler les produits d'hydrogénation intermédiaires. On obtient des mélanges de corps qui diffèrent seulement par la présence d'une double ou d'une triple liaison et dont les températures d'ébullition sont trop peu distinctes pour que la distillation permette une séparation rigoureuse.

CHAPITRE III

HYDROGÉNATION DU BROMO-4 ÉTHOXY-3 PHÉNYLBUTYNE-1 PAR LE SODIUM ET L'ALCOOL

L'hydrogénation en présence de nickel de Raney n'ayant pas permis de réaliser exclusivement le départ de l'halogène ou de s'arrêter au stade de l'éthoxy-3 phénylbutène-1, nous nous sommes proposés de voir si l'hydrogénation par le sodium et l'alcool donne des résultats plus satisfaisants.

Dans un ballon d'un litre muni d'un réfrigérant ascendant et contenant 30 g. de sodium, on a ajouté goutte à goutte, en agitant constamment :

Bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1	10 g.
Alcool absolu	300 cm³

Après dissolution du métal, le mélange additionné d'eau a été soumis à la distillation sous vide jusqu'à ce que la totalité de l'alcool ait été éliminée.

Le résidu, extrait à l'éther et distillé a fourni 6 g. d'un liquide incolore ayant pour constantes :

$Eb_8 = 95^c\text{-}96^0$; $n_D^0 = 1{,}5192$; $d_4^{20} = 0{,}949$.

Il ne s'agit pas du γ-éthoxybutylbenzène car ce produit fixe le brome. Nous verrons ultérieurement que ce n'est pas un corps pur.

CHAPITRE IV

PRÉPARATION DE L'ÉTHOXY-3 PHÉNYLBUTYNE-1. PASSAGE A L'ÉTHOXY-3 PHÉNYLBUTÈNE-1

L'élimination de l'atome de brome du bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1 n'ayant pu être obtenue par hydrogénation, nous avons réalisé la synthèse de l'éthoxy-3 phénylbutyne-1 en condensant le bromure de phényléthynylmagnésium avec l'oxyde d'éthyle α-chloré d'après la réaction :

$$C_6H_5 - C \equiv C - MgBr + C_2H_5 - O - CHCl - CH_3 \rightarrow C_6H_5 - C \equiv C - CH\begin{matrix}OC_2H_5\\CH_3\end{matrix} + 1/2MgCl_2 + 1/2MgBr_2.$$

On prépare une molécule-gramme de bromure de phényléthynylmagnésium comme il a été précédemment indiqué à propos du bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1.

On y ajoute goutte à goutte, en refroidissant au moyen d'un mélange de glace et de sel 108,5 g. d'oxyde d'éthyle α-chloré en solution dans 3 fois son volume d'éther.

La réaction est très vive ; il apparaît dès le début un abondant précipité d'halogénure de magnésium.

Il est inutile de chauffer ; on laisse simplement reposer pendant 12 heures.

Après avoir effectué le traitement habituel, on recueille par distillation 85 g. d'éthoxy-3 phénylbutyne-1.

Le rendement est de 50 o/o.

Constantes de l'éthoxy-3 phénylbutyne-1 $C_{12}H_{14}O$:

$$C_6H_5 - C \equiv C - CH\begin{matrix}OC_2H_5\\CH_3\end{matrix}$$

Eb_8 : 107° ; $n_D^{20} = 1,5268$; $d_4^{20} = 0,956$. R. M : tr. 55,87 ; calc. 53,68.

Anal. ; Tr. o/o : C, 81,50 ; H, 8,15. — Calc. : C, 82,76 ; H, 8,05.

L'éthoxy-3 phénylbutyne-1 fixe le brome mais sans donner de produit d'addition cristallisable.

Par hydrogénation complète, il fournit le γ-éthoxybutylbenzène.

En fixant seulement la moitié du volume d'hydrogène nécessaire pour saturer la triple liaison, on obtient l'éthoxy-3 phénylbutène-1 :

$$C_6H_5 - CH = CH - CH\begin{matrix}OC_2H_5\\CH_3\end{matrix}$$

Préparation de l'éthoxy-3 phénylbutène-1

43,5 g. (1/4 de molécule-gramme) d'éthoxy-3 phénylbutyne-1, en solution dans 500 cm³ d'alcool, sont hydrogénés à froid et à la pression ordinaire, en présence de 10 g. de nickel de Raney.

On arrête l'opération quand 5,6 litres d'hydrogène ont été fixés.

Après filtration et élimination de l'alcool, le résidu est distillé sous pression réduite. On recueille avec un rendement presque théorique un liquide incolore qui présente les caractéristiques suivantes :

Constantes de l'éthoxy-3 phénylbutène-1 $C_{12}H_{16}O$:

$$C_6H_5 - CH = CH - CH\begin{matrix}OC_2H_5\\CH_3\end{matrix}$$

Eb_{14} : 103° ; $n_D^{20} = 1{,}5121$; $d_4^{20} = 0{,}943$. R. M. : tr. 56,01 ; calc. 55,215.

Anal. : Tr. o/o : C, 82,14 ; H, 9,17. — Calc. : C, 81,81 ; H, 9,09.

La position de la double liaison a été vérifiée par l'ozonolyse qui conduit à l'acide benzoïque.

L'éthoxy-3 phénylbutène-1 fixe le brome mais le produit d'addition n'a pu être isolé à l'état cristallisé.

Il résulte de l'examen de ces constantes que la substance obtenue en traitant le bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1 par le sodium et l'alcool n'est ni l'éthoxy-3 phénylbutyne-1, ni l'éthoxy-3 phénylbutène-1. Son indice et sa densité étant intermédiaires entre ceux de ces deux derniers corps, on peut conclure que le produit obtenu est constitué par leur mélange.

CHAPITRE V

ACTION DES ALCOOLATES ALCALINS ET DE LA POTASSE SUR LE BROMO-4 ÉTHOXY-3 PHÉNYLBUTYNE-1. L'ÉTHOXY-3 PHÉNYLBUTÈNE-3 YNE-1

Action des alcoolates alcalins

Dans le but de créer une nouvelle fonction éther-oxyde, nous avons traité le bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1 par l'éthylate et par le méthylate de sodium.

Ethylate de sodium. — Une solution d'éthylate de sodium est préparée avec :

Sodium	1,4 g.
Alcool éthylique absolu	40 cm³

Après dissolution du métal, on ajoute 15 g. de bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1. Du bromure de sodium précipite immédiatement.

On chauffe à reflux pendant 3 heures au bain-marie.

L'alcool ayant été chassé sous pression réduite, on reprend par l'eau et on extrait à l'éther. La solution éthérée, séparée par décantation, est séchée sur du sulfate de soude anhydre. On fait évaporer l'éther puis on distille le résidu.

On recueille environ 5 g. d'un liquide jaune clair, d'odeur forte et piquante, présentant les constantes suivantes :

$Eb_6 = 116°$; $Eb_{14} = 126°$; $n_D^{20} = 1{,}5683$; $d_4^{20} = 1{,}023$; C_2H_5O o/o : tr. 25,89.

Or, pour le diéther-oxyde attendu, le diéthoxy-3.4 phénylbutyne-1 :

$$C_6H_5 - C \equiv C - CH\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown CH_2 - OC_2H_5 \end{matrix}$$

on aurait : C_2H_5O o/o : 41,28.

Ce n'est donc pas un diéther-oxyde qui a été obtenu.

Des renseignements complémentaires sont fournis par la détermination de l'indice de brome et de la quantité d'hydrogène fixée.

Indice de brome : I. Br = 176.

Hydrogénation : volume d'H fixé par gramme de substance : 352 cm³.

Si nous considérons l'éther-oxyde précédent, 1 g. devrait fixer 75 mg. de brome en admettant que la triple liaison subisse l'addition de deux atomes de brome seulement, comme dans le cas du bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1.

D'autre part, le volume d'hydrogène correspondant à 1 g. serait 205,5 cm³.

Il faut donc admettre qu'il y a eu élimination d'acide bromhydrique et création d'une double liaison.

Si nous envisageons les deux composés suivants :

$$C_6H_5 - C \equiv C - \underset{\text{(I)}}{\overset{\displaystyle OC_2H_5}{\overset{|}{C}} = CH_2} \qquad \text{et} \qquad C_6H_5 - C \equiv C - \underset{\text{(II)}}{CH = CH - OC_2H_5}$$

qui résulteraient du départ d'une molécule d'alcool éthylique aux dépens du diéther-oxyde :

$$C_6H_5 - C \equiv \overset{\overset{OC_2H_5}{|}}{C} - CH_2 - OC_2H_5$$

nous devons avoir :

C_2H_5O o/o : 26,16. — I. Br : 186.

Volume d'H fixé par gramme de substance : 390 cm³.

Enfin une analyse organique a donné les résultats suivants :

Tr. o/o : C, 82,43 ; H, 7,00. — Calc. : C, 83,72 ; H, 6,97.

C'est donc l'un des deux isomères (I) et (II) qui a été préparé.

Il reste à savoir si le composé obtenu répond à la formule (I) ou à la formule (II). Pour lever l'indétermination, nous avons effectué une hydrogénation qui nous a conduit au γ-éthoxybutylbenzène. Il s'agit donc de l'éthoxy-3 phénylbutène-3 yne-1 : $C_{12}H_{12}O$:

$$C_6H_5 - C \equiv C - \overset{\overset{OC_2H_5}{|}}{C} = CH_2.$$

En définitive, l'action de l'éthylate de sodium sur le bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1 se traduit par l'élimination d'une molécule d'acide bromhydrique.

Méthylate de sodium. — Comme avec l'éthylate, on n'obtient pas de diéther-oxyde mais l'éthoxy-3 phénylbutène-3 yne-1.

Action de la potasse alcoolique

On est encore conduit au même dérivé en faisant réagir la potasse alcoolique sur le bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1.

On chauffe à reflux pendant 1 heure 15 g. de bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1 avec :

Potasse	5 g.
Eau	5 cm³
Alcool	70 cm³

En poursuivant l'opération comme précédemment, on obtient environ 4 g. d'éthoxy-3 phénylbutène-3 yne-1.

Action de la potasse sèche

C'est encore ce composé qui apparaît.

20 g. de bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1 sont distillés sous pression réduite avec un poids égal de potasse en paillettes.

On recueille un mélange d'eau et d'un liquide huileux. Après extraction à l'éther et distillation, on isole 4 g. d'éthoxy-3 phénylbutène-3 yne-1 pour lequel nous avons trouvé les constantes suivantes, légèrement différentes des précédentes :

$n_D^{20} = 1{,}5723$; $d_4^{20} = 1{,}013$. R. M. : tr. 55,88 ; calc. 53,213.

Le produit ainsi préparé est un liquide incolore et d'odeur agréable. Il brunit rapidement et acquiert une odeur forte ; en même temps, son indice de réfraction décroît et après 4 jours se stabilise aux environs de la valeur : $n_D^{20} = 1{,}5670$, sans qu'il soit possible, par une nouvelle rectification, d'obtenir un liquide incolore présentant les mêmes constantes qu'initialement. Aucune altération ne survient si l'on a soin de conserver le produit sous vide.

Nous avons vérifié que par hydrogénation, on obtient bien le γ-éthoxybutylbenzène.

D'autre part, l'analyse donne des résultats en accord avec la constitution de l'éthoxy-3 phénylbutène-3 yne-1 :

Tr. o/o : C, 82,00 ; H, 6,86. — Calc. : C, 83,72 ; H, 6,97.

Nous admettrons donc que ce sont ces dernières constantes qui correspondent à l'éthoxy-3 phénylbutène-3 yne-1.

Les légers écarts que l'on observe entre les produits donnés par les méthodes de préparation employées peuvent être interprétés ainsi :

Le procédé à la potasse sèche est rapide. Dans les autres, on effectue une série d'opérations, favorisant ainsi l'oxydation du produit. Il en résulte que celui-ci se charge de petites quantités d'impuretés que la distillation ne permet pas d'éliminer.

L'éthoxy-3 phénylbutène-3 yne-1 fixe le brome, mais le composé d'addition ne cristallise pas.

Hydrogénation de l'éthoxy-3 phénylbutène-3 yne-1

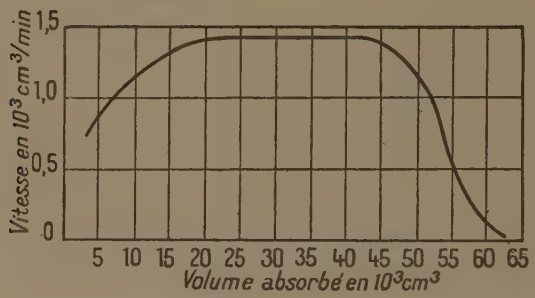
L'hydrogénation de l'éthoxy-3 phénylbutène-3 yne-1 a été réalisée à froid à la pression ordinaire et en présence de nickel de Raney avec :

Ethoxy-3 phénylbutène-3 yne-1 .	17,2 g. (1/10 mol.-g.)
Alcool.	130 cm³
Nickel de Raney	5 g.

Les valeurs du volume absorbé et les vitesses de réaction, ramenées

à une molécule-gramme, sont représentées avec la notation habituelle dans le tableau suivant.

t	V	v	t	V	v
1	1 700	1 700	40	49 850	1 350
3	3 100	700	45	55 000	700
5	5 100	1 000	50	57 050	350
10	10 300	1 050	77	60 700	70
20	22 250	1 300			



Courbe II.

L'examen de la courbe d'hydrogénation (courbe II) montre que la vitesse demeure constante durant la majeure partie de l'opération. Le produit résultant de ce traitement est le γ-éthoxybutylbenzène.

CHAPITRE VI

ACTION DU ZINC SUR LE BROMO-4 ÉTHOXY-3 PHÉNYLBUTYNE-1. LE PHÉNYLBUTÈNE-3 YNE-1

Le zinc agit à chaud sur le bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1 en éliminant à la fois l'halogène et le groupement éthoxy. On a alors le phénylbutène-3 yne-1 :

$$C_6H_5-C\equiv C-CH\begin{matrix}OC_2H_5\\CH_2Br\end{matrix}+Zn$$
$$\rightarrow C_2H_5-OZnBr+C_6H_5-C\equiv C-CH=CH_2.$$

La réaction est très lente si l'alcool éthylique est employé comme solvant mais, avec l'alcool butylique, elle prend fin après 6 heures.

Dans un ballon de 500 cm³, muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant ascendant, on chauffe à reflux pendant 6 heures :

Bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1	50 g.
Poudre de zinc.	50 g.
Alcool butylique	125 cm³

Il est indispensable d'agiter très énergiquement. La réaction s'accompagne de la formation du dérivé organo-zincique C_2H_5OZnBr qui communique au liquide une consistance très visqueuse. Sans cette précaution, le zinc reste aggloméré et n'intervient pas.

Après refroidissement, on hydrolyse en introduisant dans le ballon une solution d'acide chlorhydrique à 10 o/o en quantité strictement suffisante, un excès d'acide pouvant déterminer la réduction partielle du carbure sous l'action de l'hydrogène dégagé.

Le produit est extrait à l'éther et la phase éthérée, préalablement lavée à l'eau est séchée sur sulfate de soude anhydre.

On distille l'éther puis l'alcool butylique en opérant sous pression réduite.

Le rendement en phénylbutène-3 yne-1 est d'environ 2 g.

Caractères du phénylbutène-3 yne-1 $C_{10}H_8$:

$$C_6H_5 - C \equiv C - CH = CH_2.$$

Eb_{15} : 85°-86°; $n_D^{20} = 1{,}6018$, $d_4^{20} = 0{,}948$. R. M. : tr. 42,33 ; calc. 46,30.

Anal. : Tr. o/o : C, 92,70 ; H, 6,32. — Calc. : C, 93,75 ; H, 6,25.

Le phénylbutène-3 yne-1 se polymérise très rapidement en un liquide jaunâtre insoluble dans l'alcool.

Son indice de brome révèle qu'il peut fixer quatre atomes d'halogène. Le produit d'addition a pu être isolé. Il s'agit du tétrabromo-1.2.3.4 phénylbutène-1.

Tétrabromo-1.2.3.4 phénylbutène-1

1,28 g. de phénylbutène-3 yne-1 sont traités, en solution chloroformique, par 1 cm³ de brome.

Après évaporation du chloroforme, on obtient un résidu cristallin qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool.

Constantes du tétrabromo-1.2.3.4 phénylbutène-1 $C_{10}H_8Br_4$:

$$C_6H_5 - CBr = CBr - CHBr - CH_2Br.$$

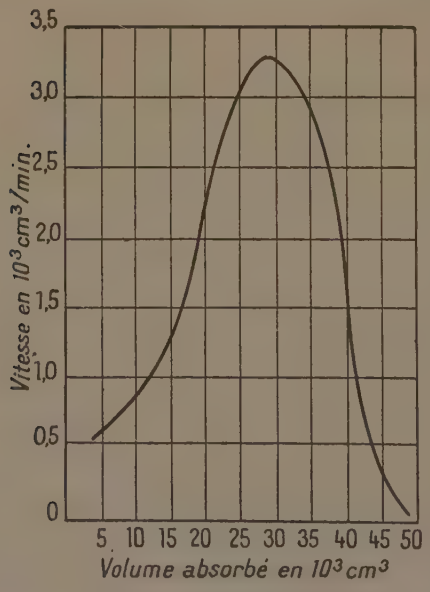
Paillettes incolores F = 89°.

Br o/o : tr. 70,6 ; calc. 71,43.

Hydrogénation du phénylbutène-3 yne-1.

En opérant dans les conditions déjà indiquées, nous avons pu établir la courbe d'hydrogénation du phénylbutène-3 yne-1 (courbe III), d'après le tableau suivant :

t	V	*v*	*t*	V	*v*
1	1 850	1 850	22	28 200	3 250
2	2 400	550	24	34 300	2 850
10	7 700	750	30	43 950	950
15	13 100	1 150	35	45 800	300
20	22 150	2 850	40	46 800	200



Courbe III.

La vitesse passe par un maximum très accusé quand le premier tiers du volume théorique a été absorbé. Elle décroît ensuite et devient négligeable après fixation des deux tiers.

Le maximum correspond à l'hydrogénation de la triple liaison. Il apparaît donc que cette dernière n'intervient que lorsque la double liaison a été saturée.

S'il en était autrement, il y aurait formation intermédiaire de phénylbutadiène. Or, aucun des produits d'hydrogénation partielle ne se condense avec l'anhydride maléique.

Enfin, en poursuivant l'opération sous pression, on se trouve conduit au butylbenzène normal.

CHAPITRE VII

CONCLUSIONS

Tels sont les dérivés du bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1 que nous avons préparés.

En aucun cas, la substitution à l'halogène d'un radical organique n'a pu être effectuée. Nous avons vu que les alcoolates ne réagissent pas en donnant des éthers-oxydes. Le passage à l'ester acétique, par action de l'acétate de sodium, n'a pas été possible; il en a été de même de la cyanuration. Il semble que la condensation avec le malonate d'éthyle sodé ait lieu mais ni le diester, ni les acides qui en dérivent ne cristallisent.

Le bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1 ne paraît pas donner de magnésien. Il réagit sur le bromure d'éthylmagnésium mais la réaction est très complexe et, malgré plusieurs rectifications, nous n'avons pas isolé de produit distillant à point fixe.

De même, tous les essais d'hydratation de la triple liaison sont demeurés négatifs dans cette série.

Le chauffage en présence de sulfate mercurique est sans effet; il apparaît un précipité de complexe mercuriel mais ce composé ne s'hydrolyse pas à chaud pour donner une cétone.

Le traitement par un mélange d'acides sulfurique et acétique ne convient pas mieux. Une grande partie du dérivé acétylénique reste inaltérée tandis que le restant se résinifie.

Un insuccès analogue a été relaté par Brachin [1] qui n'a pu hydrater le phénylbutyne-1 ol-5 par les sels mercuriques.

---

[1] *Bull. Soc. Chim. France*, 1905, 35, 1169.

DEUXIÈME PARTIE

AUTRES PRÉPARATIONS DU PHÉNYLBUTÈNE-3 YNE-1

On a vu que le zinc permet d'éliminer le groupement éthoxy et l'atome d'halogène du bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1 en donnant le phénylbutène-3 yne-1 mais avec un rendement minime.

Il était intéressant de rechercher, en suivant une autre voie, un mode d'obtention plus avantageux de ce carbure qui, à notre connaissance, ne se trouve pas mentionné dans la littérature chimique.

CHAPITRE PREMIER

ESSAIS DE COUPURE DES GROUPEMENTS ÉTHOXY EFFECTUÉS SUR LES DÉRIVÉS OBTENUS PRÉCÉDEMMENT

Essais a partir du bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1

On pouvait tout d'abord tenter, en prenant comme point de départ le bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1, de passer au carbure cherché par l'intermédiaire des deux étapes suivantes :

Substituer un atome d'halogène à la fonction éther-oxyde.

Traiter par le zinc le dérivé dihalogéné obtenu de manière à obtenir le carbure.

A cet effet, nous avons utilisé la méthode préconisée par R. Quelet pour l'obtention de monoéther-oxydes du paraxylylèneglycol. Elle consiste à couper l'une des deux fonctions d'un diéther-oxyde de ce glycol par le chlorure d'acétyle en présence de traces de chlorure de zinc [1].

---

[1] *Bull. Soc. Chim. France*, 1933, 53, 230.

Dans le cas présent, on peut prévoir le départ du groupement éthoxy suivant la réaction :

$$C_6H_5-C\equiv C-CH\begin{cases}OC_2H_5\\CH_2Br\end{cases}+CH_3COCl$$
$$\xrightarrow[Cl_2Zn]{} C_6H_5-C\equiv C-CHCl-CH_2Br+CH_3COOC_2H_5.$$

Le dérivé halogéné doit ensuite subir l'action du zinc de la façon suivante :

$$C_6H_5-C\equiv C-CHCl-CH_2Br+Zn$$
$$\rightarrow C_6H_5-C\equiv C-CH=CH_2+1/2ZnCl_2+1/2ZnBr_2.$$

Dans un ballon de 200 cm³ muni d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome on introduit :

Bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1. .	51 g.
Ether de pétrole sec	50 cm³
Chlorure de zinc	un fragment

31 g. de chlorure d'acétyle sont ajoutés goutte à goutte. Pour terminer la réaction, on chauffe à reflux pendant une demi-heure.

Il est impossible d'isoler le dérivé dihalogéné car son point d'ébullition doit être trop peu distinct de celui du bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1.

Après lavage à l'eau et élimination de l'éther de pétrole, le produit brut est soumis directement à l'action du zinc. La réaction s'effectue dans les conditions déjà décrites, en présence d'alcool butylique.

On obtient ainsi 3 g. de phénylbutène-3 yne-1.

Il faut conclure que le fait d'avoir fait précéder l'action du zinc par un traitement au chlorure d'acétyle n'apporte pas d'amélioration notable. Cependant, la coupure du groupement éthoxy doit bien être effective car, après avoir distillé l'éther de pétrole, on recueille un peu d'acétate d'éthyle.

Un autre essai dans lequel le bromure d'acétyle, plus actif que le chlorure, lui a été substitué, ne s'est pas montré plus satisfaisant.

Essai a partir de l'éthoxy-3 phénylbutyne-1

Pour éviter l'emploi du zinc qui paraît responsable du mauvais rendement atteint dans les essais précédents, nous avons envisagé d'arriver au phénylbutène-3 yne-1 en appliquant l'une des méthodes habituelles de préparation des éthyléniques au bromo-3 phénylbutyne-1.

En vue d'obtenir ce dernier composé, on pouvait espérer, partant

de l'éthoxy-3 phénylbutyne-1, réaliser la coupure de la fonction éther-oxyde par le chlorure d'acétyle, suivant la réaction :

$$C_6H_5-C\equiv C-CH\begin{cases}OC_2H_5\\CH_3\end{cases}+CH_3COCl \xrightarrow[(Cl_2Zn)]{} C_6H_5-C\equiv C-CHCl-CH_3+CH_3-COOC_2H_5.$$

Mais, étant donné que la substitution d'un atome de chlore à un groupe éthoxy n'apporte pas une modification sensible au point d'ébullition, il a semblé préférable d'effectuer la coupure au moyen du bromure d'acétyle. Le dérivé bromé qui se forme présente un point d'ébullition nettement supérieur à celui du dérivé chloré et l'on se trouve en mesure de contrôler si la réaction est effective.

Différents essais ont été effectués avec :

Ethoxy-3 phénylbutyne-1 . .	17,3 g. (1/5 de mol.-g.)
Bromure d'acétyle	12,5 g.
Chlorure de zinc.	un fragment

Rien ne se produit à froid. En chauffant au bain-marie en l'absence de solvant, on provoque une résinification importante. A chaud et en présence d'éther de pétrole, on obtient environ 3 g. d'un liquide bouillant à 132° sous 20 mm.

Le rendement est donc loin d'être satisfaisant.

Nous nous sommes alors proposés de préparer le bromo-3 phénylbutyne-1, en passant par l'intermédiaire de l'alcool correspondant, le phénylbutyne-1 ol-3.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DU BROMO-3 PHÉNYLBUTYNE-1 A PARTIR DU PHÉNYLBUTYNE-1 OL-3. PASSAGE AU PHÉNYLBUTÈNE-3 YNE-1. CONDENSATION AVEC LE MALONATE D'ÉTHYLE SODÉ

Préparation du phénylbutyne-1 ol-3

Le phénylbutyne-1 ol-3 :

$$C_6H_5-C\equiv C-CHOH-CH_3$$

a été préparé par plusieurs méthodes.

Moureu et Desmots l'ont obtenu par action du dérivé sodé du phénylacétylène sur l'acétaldéhyde [1].

---

[1] *Bull. Soc. Chim. France*, 1902, 27, 371.

Ensuite, Moureu a utilisé la condensation du bromure de phényléthynylmagnésium avec l'acétaldéhyde (1).

Enfin, plus récemment, Truchet est parvenu au phénylbutyne-1 ol-3 en oxydant le phénylbutyne-1 par l'anhydride sélénieux (2).

C'est le second procédé que nous avons choisi. On prépare du bromure de phényléthynylmagnésium avec :

Magnésium	4,8 g.
Bromure d'éthyle	30 g.
Ether anhydre	50 g.
Phénylacétylène	22 g.

On ajoute par petites portions 20 g. d'acétaldéhyde, ce qui en apporte un grand excès, la quantité théorique étant de 8,8 g. L'addition étant terminée, on laisse en contact pendant un jour puis, on fait bouillir à reflux pendant 10 heures.

L'hydrolyse est effectuée à l'aide de glace pilée additionnée d'acide acétique.

La solution éthérée est lavée au bicarbonate de potassium et à l'eau, puis évaporée. Finalement, le résidu est soumis à la distillation sous vide. On récupère 7 g. de phénylacétylène puis on recueille 15 g. de phénylbutyne-1 ol-3, ce qui correspond à un rendement de 52 o/o.

Constantes du phénylbutyne-1 ol-3 $C_{10}H_{10}O$.

Eb_3 : 123°-125° ; $d_0^0 = 1{,}042$.

Telle est la technique indiquée par Moureu.

Nous avons effectué cette préparation en employant de l'acétaldéhyde dépolymérisé extemporanément et dilué avec de l'éther. De plus, lors de l'addition, le ballon était plongé dans un mélange de glace et de sel, pour éviter toute perte en acétaldéhyde. Enfin, nous avons supprimé le chauffage de 10 heures, nous bornant à hydrolyser le produit après 12 heures de contact à la température ordinaire.

Dans ces conditions, le rendement s'est élevé à 70 o/o, soit 23 g. de phénylbutyne-1 ol-3 pour les proportions indiquées.

Le phénylbutyne-1 ol-3 doit être manipulé avec précaution car il est très vésicant. Il y a intérêt à se munir de gants de caoutchouc.

Essai de déshydratation du phénylbutyne-1 ol-3

Nous avons essayé tout d'abord de déshydrater le phénylbutyne-1 ol-3 pour obtenir directement le phénylbutène-3 yne-1.

La distillation en présence de bisulfate de potassium ne donne aucun résultat : on récupère l'alcool en presque totalité.

---

(1) *Bull. Soc. Chim. France*, 1905, 33, 155.
(2) *C. R.*, 1933, 196, 1613.

Si l'on fait précéder ce traitement par un chauffage d'une heure à 160°, le produit se résinifie entièrement. Cependant, de l'eau passe à la distillation. Il semble donc que le phénylbutène-3 yne-1 se forme bien mais qu'il se polymérise aussitôt.

Un autre procédé, décrit par R. Quelet à propos de la préparation de dérivés éthyléniques parabromés [1] consiste à utiliser l'anhydride phosphorique comme déshydratant. Le carbinol est mis en solution dans du benzène anhydre et chauffé au bain-marie pendant environ 1 heure avec une petite quantité d'anhydride phosphorique. L'emploi de ce déshydratant n'a pas donné de meilleur résultat : le produit se résinifie entièrement.

Passage du phénylbutyne-1 ol-3 au bromo-3 phénylbutyne-1

Pour réaliser cette opération, il est nécessaire d'observer des précautions spéciales si l'on veut éviter la fixation d'acide bromhydrique sur la triple liaison.

Kirrmann a montré [2] qu'on peut préparer le bromure de propargyle avec un bon rendement en traitant l'alcool propargylique par le tribromure de phosphore en présence d'une petite quantité de pyridine anhydre.

L'acide bromhydrique qui peut éventuellement apparaître au cours de la réaction se trouve alors fixé sous forme de bromhydrate de pyridinium. La triple liaison demeure intacte.

La méthode est applicable à d'autres alcools non saturés ; dans le cas du phénylbutyne-1 ol-3, elle donne d'excellents résultats.

Mode opératoire. — Dans un ballon de 100 cm³, muni d'une ampoule à brome, on met :

Tribromure de phosphore . . .	20 g.
Pyridine anhydre	quelques gouttes

On introduit, goutte à goutte en agitant :

Phénylbutyne-1 ol-3	30 g.
Pyridine anhydre.	3 g.

le ballon étant maintenu dans un bain de glace.

On distille directement sous pression réduite. Il passe un liquide jaune clair que l'on soumet à une nouvelle distillation.

Les quantités indiquées ci-dessus permettent d'obtenir 26 g. de bromo-3 phénylbutyne-1. Le rendement est de 60 o/o. Il décroît si l'on effectue la réaction sur une plus grande échelle.

---

(1) *Bull. Soc. Chim. France*, 1929, 45, 75.
(2) *Id.*, 1926, 39, 698.

Constantes du bromo-3 phénylbutyne-1 $C_{10}H_9Br$.

Eb_{20} : 132°-133° ; $n_D^{20} = 1{,}6050$; $d_4^{20} = 1{,}329$. R. M. : tr. 54,16. ; calc. 50,562. Br o/o : tr. 37,90 ; calc. 38,28.

Par fixation de brome en milieu chloroformique, le bromo-3 phénylbutyne-1 donne le tribromo-1.2.3 phénylbutène-1 que nous avons isolé à l'état cristallisé.

Tribromo-1.2.3 phénylbutène-1 $C_{10}H_9Br_3$:

$$C_6H_5 - CBr = CBr - CHBr - CH_3$$

Se présente en aiguilles radiées. F = 80° (alcool éthylique).
Br o/o : tr. 65,31 ; calc. 65,04.

Passage du bromo-3 phénylbutyne-1 au phénylbutène-3 yne-1

Le chauffage en présence de pyridine ne convient pas. Même si l'on ne dépasse pas 100°, le produit se résinifie.

Par contre, la potasse alcoolique conduit au phénylbutène-3 yne-1 mais le rendement est limité par la production de l'éther-oxyde correspondant, l'éthoxy-3 phénylbutyne-1, déjà signalé.

On chauffe à reflux pendant 2 heures :

Bromo-3 phénylbutyne-1	14 g.
Potasse	8 g.
Eau	10 g.
Alcool	100 cm³

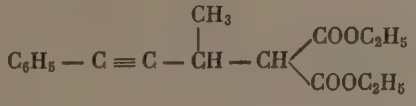
Après avoir chassé l'alcool sous pression réduite, on extrait le résidu à l'éther. La solution éthérée, soumise au traitement habituel, donne à la distillation 2,5 g. de phénylbutène-3 yne-1 et 5 g. d'éthoxy-3 phénylbutyne-1.

Le rendement en carbure est de 30 o/o.

Il est intéressant de noter que contrairement au bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1, le bromo-3 phénylbutyne-1 se prête bien aux réactions de substitution. L'éthylate de sodium réagit en donnant presque uniquement l'éther-oxyde.

Action du malonate d'éthyle sodé

1) Préparation du diester :



On prépare d'abord du malonate d'éthyle sodé avec :

Alcool absolu	8 cm³
Sodium	3 g.
Malonate d'éthyle	20 g.
Toluène sec	100 cm³

Ce mélange est chauffé à reflux jusqu'à dissolution du sodium ; après refroidissement, on ajoute :

Bromo-3 phénylbutyne-1	27 g.

Un précipité de bromure de sodium apparaît immédiatement ; on chauffe à l'ébullition du toluène pendant 2 heures pour achever la réaction.

Le bromure de sodium est alors séparé par filtration puis on lave à l'eau la solution toluénique. On sèche sur sulfate de soude anhydre et on distille le toluène au bain-marie sous pression réduite. Le résidu contient le diester.

Il n'a pas été possible d'isoler ce dérivé à l'état de pureté car il ne cristallise pas et ne peut être distillé sans décomposition.

On passe donc directement au diacide.

2) Méthyl-3 dicarboxy-4 phénylbutyne 1. — Le diester brut est additionné d'un excès de 25 o/o de potasse alcoolique à 10 o/o, soit :

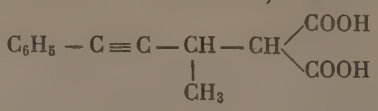
Potasse	21 g.
Alcool	160 cm³
Eau	20 cm³

Un précipité se forme aussitôt ; il s'agit de bromure de potassium résultant de l'action de la potasse sur l'excès de bromo-3 phénylbutyne-1. Après 8 jours de contact à la température ambiante, on chasse l'alcool sous vide. Il reste alors un produit solide qui contient le sel potassique du diacide. On le reprend par l'eau puis on lave à deux reprises avec de l'éther.

La solution aqueuse est acidifiée par de l'acide chlorhydrique à 10 o/o. Le diacide se sépare à l'état de gouttelettes huileuses. On l'extrait à l'éther et on chasse ce solvant.

Il reste environ 12 g. de méthyl-3 dicarboxy-4 phénylbutyne-1.

Caractères du méthyl-3 dicarboxy-4 phénylbutyne-1 $C_{13}H_{12}O_4$:



Cristaux blancs en aiguilles, fondant sans décomposition. F = 123°.

Indice d'acide. — Tr. 480 ; calc. 482,7.

Anal. : Tr. o/o : C, 66,52 ; H, 5,02. — Calc. : C, 67,24 ; H, 5,17.

3) Méthyl-3 carboxy-4 phénylbutyne-1. — Le diacide précédent est chauffé au bain d'huile à 150°-160°. La décarboxylation s'effectue régulièrement ; elle n'est complète qu'après 2 heures environ.

Le monoacide cristallise par refroidissement. On le purifie par cristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole.

Caractères du méthyl-3 carboxy-4 phénylbutyne-1 $C_{12}H_{12}O_2$:

$$C_6H_5 - C \equiv C - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - COOH.$$

Cristaux blancs en forme d'oursins. F : 49°.

Indice d'acide. — Tr. 297,7 ; calc. 297,9.

Anal. : Tr. o/o : C, 75,97 ; H, 8,21. — Calc. : C, 76,59 ; H, 8,23.

D'autres essais de double décomposition ont été effectués sur le bromo-3 phénylbutyne-1.

Avec l'acétylacétate d'éthyle sodé, la condensation ne se fait pas avec un rendement appréciable.

Le passage au nitrile par action du cyanure de potassium n'a pu être réalisé.

CHAPITRE III

PRÉPARATION DU BROMO-4 PHÉNYLBUTYNE-1. PASSAGE AU PHÉNYLBUTÈNE-3 YNE-1

La transformation du bromo-3 phénylbutyne-1 en phénylbutène-3 yne-1 ne donne qu'un rendement de 30 o/o car il se forme en même temps de l'éthoxy-3 phénylbutyne-1.

Nous avons préparé le bromo-4 phénylbutyne-1 afin de rechercher si l'halogène ne se comporte pas d'une autre manière que dans le dérivé halogéné en 3.

Le point de départ est le phénylbutyne-1 ol-4.

Préparation du phénylbutyne-1 ol-4 :

$$C_6H_5 - C \equiv C - CH_2 - CH_2OH.$$

Cet alcool a été obtenu par Faucounau (1) par condensation du bromure de phényléthynylmagnésium avec l'oxyde d'éthylène, suivant les réactions :

$$C_6H_5 - C \equiv C - MgBr + \underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH_2 - CH_2} \rightarrow C_6H_5 - C \equiv C - CH_2 - CH_2OMgBr.$$

$$C_6H_5 - C \equiv C - CH_2 - CH_2OMgBr + HCl \rightarrow C_6H_5 - C \equiv C - CH_2 - CH_2OH + 1/2MgBr_2 + 1/2MgCl_2.$$

On introduit en agitant de l'oxyde d'éthylène dilué d'éther dans une solution de bromure de phényléthynylmagnésium. Quand l'addition est terminée, on chauffe à reflux pendant 1 heure puis on hydrolyse dans les conditions habituelles. Le rendement en phénylbutyne-1 ol-4 s'élève à 40 o/o.

Constantes du phénylbutyne-1 ol-4

Eb_{16} : 147° ; $n = 1,573$; $d_{18} = 1,0764$.

Passage au bromo-4 phénylbutyne-1

On traite le phénylbutyne-1 ol-4 par le tribromure de phosphore en présence de pyridine, comme il a été indiqué à propos du phénylbutyne-1 ol-3, en utilisant :

Phénylbutyne-1 ol-4	30 g.
Tribromure de phosphore	20 g.
Pyridine	3 g.

On isole deux fractions par distillation :

Fraction E_{18} : 145°	17 g.
Fraction E_{15} : 168°	9 g.

1) Fraction E_{18} : 145°.

Il s'agit du bromo-4 phénylbutyne-1, obtenu avec un rendement de 40 o/o.

(1) *C. R.*, 1934, 199, 605-607.

Caractères du bromo-4 phénylbutyne-1 $C_{10}H_9Br$:

$$C_6H_5 - C \equiv C - CH_2 - CH_2Br.$$

Eb_{18} : 145° ; $n_D^{20} = 1,5951$; $d_4^{20} = 1,364$. R. M. : tr. 52,07 ; calc. 50,562. Br o/o : tr. 38,50 ; calc. 38,28.

Le bromo-4 phénylbutyne-1 fixe le brome en donnant un composé cristallisé, le tribromo-1.2.4 phénylbutène-1.

Tribromo-1.2.4 phénylbutène-1 $C_{10}H_9Br_3$:

$$C_6H_5 - CBr = CBr - CH_2 - CH_2Br.$$

Paillettes incolores F : 43° (alcool éthylique).

Br o/o : tr. 64,80 ; calc. 65,04.

2) Fraction E_{15} : 168°.

La pyridine n'a pas suffi à préserver la triple liaison sur laquelle de l'acide bromhydrique s'est fixé. Le produit obtenu est l'un des deux isomères :

$$C_6H_5 - CBr = CH - CH_2 - CH_2Br. \quad (I)$$
$$C_6H_5 - CH = CBr - CH_2 - CH_2Br. \quad (II)$$

Le dosage du brome donne en effet des résultats en accord avec ces formules :

Br o/o : tr. 54,82 ; calc. 55,17.

La position de l'atome d'halogène fixé a été déterminée par ozonolyse. Le dérivé (I) doit donner de l'acide benzoïque avec formation intermédiaire de bromure d'acide. S'il s'agit du dérivé (II), c'est l'aldéhyde benzoïque qui doit se former.

L'ozonolyse ayant été effectuée sur le produit obtenu, on a caractérisé l'acide benzoïque parmi les produits de dégradation. L'halogène occupe donc la position α par rapport au noyau. C'est le dibromo-2.4 phénylbutène-1 qui a été préparé.

Caractères du dibromo-2.4 phénylbutène-1 $C_{10}H_{10}Br_2$:

$$C_6H_5 - CBr = CH - CH_2 - CH_2Br.$$

Eb_{15} : 168° ; $n_D^{20} = 1,6082$; $d_4^{20} = 1,644$. R. M. : tr. 61,013 ; calc. 59,862.

Passage du bromo-4 phénylbutyne-1 au phénylbutène-3 yne-1

Le bromo-4 phénylbutyne-1 a été traité par la potasse alcoolique

dans les mêmes conditions que le bromo-3 phénylbutyne-1. On a employé :

Bromo-4 phénylbutyne-1	14 g.
Potasse	8 g.
Eau	10 cm³
Alcool	100 cm³

La distillation a fourni 4 g. de phénylbutène-3 yne-1 (Rendement : 46 o/o).

Il ne s'est pas formé d'éthoxy-3 phénylbutyne-1.

Traitement par l'éthylate de sodium. — Nous avons voulu préparer l'éther-oxyde correspondant au bromo-4 phénylbutyne-1 : l'éthoxy-4 phénylbutyne-1 :

$$C_6H_5 - C \equiv C - CH_2 - CH_2 - OC_2H_5.$$

Nous avons fait réagir à cet effet :

Sodium	1,6 g.
Alcool	75 cm³
Bromo-4 phénylbutyne-1	14 g.

Contrairement à ce qu'on pourrait attendre, il se forme uniquement du phénylbutène-3 yne-1, soit 4 g. pour les quantités mises en œuvre (Rendement : 46 o/o).

Tous les autres essais de double décomposition sont restés négatifs.

En résumé, le bromo-4 phénylbutyne-1, comme le bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1, ne se prête pas aux réactions de double décomposition. Par contre, l'élimination d'une molécule d'acide bromhydrique est facile et conduit au dérivé éthylénique.

Si l'on passe au bromo-3 phénylbutyne-1, dans lequel l'atome de brome est en α par rapport à la triple liaison, ces caractères sont inversés. Le passage à l'éthylénique s'effectue avec un rendement inférieur tandis que les réactions de double décomposition sont possibles.

TROISIÈME PARTIE

SYNTHÈSES
DANS LA SÉRIE DU MÉTHOXY-3 PHÉNYLPENTYNE-1

Après avoir étudié la condensation du bromure de phényléthynylmagnésium avec les éther-oxydes halogénés dérivés de l'oxyde d'éthyle, nous avons entrepris d'étendre nos recherches aux éthers de la série de l'oxyde de méthyle propyle.

Dans tous les cas, nous avons obtenu de nouveaux dérivés du phénylacétylène avec un rendement appréciable.

CHAPITRE PREMIER

CONDENSATION DU BROMURE DE PHÉNYLÉTHYNYLMAGNÉSIUM AVEC LES OXYDES DE MÉTHYLE PROPYLE HALOGÈNÉS

I. — Préparation du méthoxy-3 phénylpentyne-1

Le méthoxy-3 phénylpentyne-1 résulte de la condensation du bromure de phényléthynylmagnésium avec l'oxyde de méthyle propyle α-chloré suivant la réaction :

$$C_6H_5 - C \equiv C - MgBr + CH_3O - CHCl - CH_2 - CH_3$$

$$\rightarrow C_6H_5 - C \equiv C - \underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_3 + 1/2MgBr_2 + 1/2MgCl_2.$$

Oxyde de méthyle propyle α-chloré :

$$CH_3O - CHCl - CH_2 - CH_3.$$

On prépare cet éther-oxyde en saturant d'acide chlorhydrique sec un mélange d'alcool méthylique et d'aldéhyde propionique convenablement refroidi (1).

Le produit de l'opération est employé directement.

(1) Walter Lauer et Marvin A. Spielman, *J. amer. chem. Soc.*, 1931, 53, 1533.

Méthoxy-3 phénylpentyne-1. — Une molécule-gramme de bromure de phényléthynylmagnésium, préparé comme il a déjà été indiqué, est ajoutée par petites portions à 108,5 g. d'oxyde de méthyle propyle α-chloré, dilué de 5 fois son volume d'éther.

La réaction étant très vive, il convient de refroidir au moyen d'un mélange de glace et de sel le ballon où s'effectue la condensation.

Après le traitement habituel, on isole par distillation 102 g. de méthoxy-3 phénylpentyne-1 (Rendement : 60 o/o).

Caractères du méthoxy-3 phénylpentyne-1 $C_{12}H_{14}O$:

$$C_6H_5 - C \equiv C - \underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_3.$$

Liquide incolore.

Eb_{18} : 127° ; $n_D^{20} = 1{,}5281$; $d_4^{20} = 0{,}954$. R. M. : tr. 56,17 ; calc. 53,68.

Anal. : Tr. o/o : C, 81,51 ; H, 8,01. — Calc. : C, 82,76 ; H, 8,05.

II. — Préparation du bromo-4 méthoxy-3 phénylpentyne-1

Ce dérivé s'obtient par action du bromure de phényléthynylmagnésium sur l'oxyde de méthyle propyle α.β-dibromé.

Oxyde de méthyle propyle α.β-dibromé :

$$CH_3O - CHBr - CHBr - CH_3.$$

Il se forme quand on traite par le brome l'oxyde de méthyle propyle α-chloré (1).

Bromo-4 méthoxy-3 phénylpentyne-1 $C_{12}H_{13}OBr$:

$$C_6H_5 - C \equiv C - \underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}} - CHBr - CH_3.$$

Nous avons préparé ce composé avec un rendement de 50 o/o en condensant le bromure de phényléthynylmagnésium avec l'éther-oxyde précédent. En voici les constantes :

Eb_{21} : 163° ; $n_D^{20} = 1{,}5598$; $d_4^{20} = 1{,}281$. R. M. : tr. 63,84 ; calc. 61,445. Br o/o : tr. 31,27 ; cal. 31,62.

(1) Walter Lauer et Marvin A. Spielman, *id.*

III. — Préparation du chloro-5 méthoxy-3 phénylpentyne-1

Dulière a montré (1) que les organo-magnésiens réagissent sur l'oxyde de méthyle propyle α.γ-dichloré suivant l'équation :

$$R-MgX + CH_3O-CHCl-CH_2-CH_2Cl$$

$$\rightarrow R-\underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2Cl + 1/2MgX_2 + 1/2MgCl_2.$$

En effectuant cette réaction avec le bromure de phényléthynylmagnésium, nous avons été conduit au chloro-5 méthoxy-3 phénylpentyne-1.

Oxyde de méthyle propyle α.γ-dichloré :

$$CH_3O-CHCl-CH_2-CH_2Cl.$$

La préparation de cet éther-oxyde halogéné a été indiquée par Dulière (2).

On sature d'acide chlorhydrique sec un mélange refroidi d'alcool méthylique et d'acroléine, pris en proportions équimoléculaires :

$$CH_2=CH-CHO + CH_3OH + 2HCl \rightarrow H_2O + CH_3O-CHCl-CH_2-CH_2Cl.$$

Comme le produit obtenu distille sans subir de décomposition notable et que, lors de sa formation, il apparaît toujours des résines, il y a tout avantage à le rectifier.

L'oxyde de méthyle propyle α.γ-dichloré bout à 45° sous 12 mm. Le rendement est de 72 o/o.

Chloro-5 méthoxy-3 phénylpentyne-1 $C_{12}H_{13}OCl$:

$$C_6H_5-C\equiv C-\underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2Cl.$$

Nous avons obtenu ce dérivé avec un rendement de 50 o/o en traitant l'éther de Dulière par le bromure de phényléthynylmagnésium.

C'est un liquide clair ayant pour constantes :

Eb_{14} : 150° ; $n_D^{20} = 1,5438$; $d_4^{20} = 1,080$. R. M. : tr. 60,92 ; calc. 58,545. Cl o/o : tr. 16,9 ; calc. 17,03.

Le chloro-5 méthoxy-3 phénylpentyne-1 fixe deux atomes de brome. Le produit d'addition formé, le dibromo-1-2 chloro-5 méthoxy-3 phénylpentène-1 a été isolé à l'état cristallisé :

---

(1) *Bull. Soc. Chim. France*, 1924, 35, 585.

(2) *Id.*, 1923, 33, 1651.

Dibromo-1.2 chloro-5 méthoxy-3 phénylpentène-1 $C_{12}H_{13}OClBr_2$:

$$C_6H_5 - CBr = CBr - \underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2Cl.$$

Paillettes incolores. F : 58° (alcool).

Halogènes. — Tr. o/o : Cl, 10,04 ; Br, 42,64. — Calc. : Cl, 9,63 ; Br, 43,42.

IV. — Préparation du bromo-4 chloro-5 méthoxy-3 phénylpentyne-1

L'éther-oxyde halogéné qui sert à préparer ce composé est l'oxyde de méthyle propyle α.β-dibromé γ-chloré ou dibromo-1.2 chloro-3 méthoxy-1 propane.

Oxyde de méthyle propyle α.β-dibromé γ-chloré :

$$CH_3O - CHBr - CHBr - CH_2Cl.$$

On sait que le brome transforme les éther-oxydes α-chlorés en éther-oxydes α.β-dibromés. Dans le cas de l'oxyde d'éthyle α-chloré, on a :

$$C_2H_5 - O - CHCl - CH_3 + Br_2 \rightarrow C_2H_5 - O - CHBr - CH_2Br + HCl.$$

R. Quelet et R. Pineau (1) ont montré qu'une réaction semblable s'observe avec l'oxyde de méthyle propyle α.γ-dichloré.

L'atome de chlore fixé en α se trouve remplacé par du brome ainsi qu'un des atomes d'hydrogène liés au carbone en position β :

$$CH_3O - CHCl - CH_2 - CH_2Cl + Br_2 \rightarrow HCl + CH_3O - CHBr - CHBr - CH_2Cl.$$

L'action des magnésiens se limite à l'atome de brome en α.

La bromuration est conduite comme dans le cas de l'oxyde d'éthyle α-chloré. On emploie le produit brut.

Bromo-4 chloro-5 méthoxy-3 phénylpentyne-1. — On condense une molécule-gramme de bromure de phényléthynylmagnésium avec 267,5 g. d'oxyde de méthyle propyle α.β-dibromé γ-chloré.

La réaction n'est pas immédiate ; pour la rendre complète, il faut chauffer à reflux et avec agitation pendant 6 heures et sous une atmosphère d'hydrogène.

La distillation, conduite sous un vide de 2 mm., donne 100 g. de bromo-4 chloro-5 méthoxy-3 phénylpentyne-1. Elle s'accompagne d'une décomposition importante et le rendement n'est que de 35 o/o.

(1) *C. R.*, 1946, 222, 1237.

Caractères du bromo-4 chloro-5 méthoxy-3 phénylpentyne-1

$C_{12}H_{12}OClBr$:

$$C_6H_5 - C \equiv C - \underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}} - CHBr - CH_2Cl.$$

Eb_2 : 165° ; $n_D = 1{,}5758$; $d_4^{20} = 1{,}394$. R. M. : tr. 68,23 ; calc. 66,312.

Halogènes. — Tr. o/o : Cl, 11,69 ; Br, 28,76. — Calc. : Cl, 12,34 ; Br, 27,83.

Le bromo-4 chloro-5 méthoxy-3 phénylpentyne-1 fixe le brome mais le composé d'addition ne cristallise pas.

V. — Préparation du bromo-5 méthoxy-3 phénylpentyne-1

On fait agir le bromure de phényléthynylmagnésium sur l'oxyde de méthyle propyle α.γ-dibromé.

Oxyde de méthyle propyle α. γ-dibromé :

$$CH_3O - CHBr - CH_2 - CH_2Br.$$

On obtient cet éther-oxyde en faisant passer un courant d'acide bromhydrique sec dans un mélange d'acroléine et d'alcool méthylique (1).

Bromo-5 méthoxy-3 phénylpentyne-1 $C_{12}H_{13}OBr_3$:

$$C_6H_5 - C \equiv C - \underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2Br.$$

La condensation qui conduit à ce dérivé s'effectue à froid. Pour des quantités correspondant à une molécule-gramme, on obtient 100 g. de produit ce qui représente un rendement de 40 o/o.

C'est un liquide jaune ayant pour constantes :

Eb_{16} : 168° ; $n_D^{20} = 1{,}5621$; $d_4^{20} = 1{,}292$. R. M. : tr. 63,51 ; calc. 61,445. Br o/o : tr. 31,44 ; calc. 31,62.

Par fixation de brome sur le bromo-5 méthoxy-3 phénylpentyne-1 on obtient le tribromo-1.2.5 méthoxy-3 phénylpentène-1, cristallisé en paillettes blanches.

---

(1) R. Quelet et R. Pineau, *Bull. Soc. Chim. France*, 1947, 755.

Tribromo-1.2.5 méthoxy-3 phénylpentène-1 $C_{12}H_{13}OBr_3$:

$$C_6H_5 - CBr = CBr - \underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2Br.$$

F : 76° (alcool).

Br o/o : tr. 57,89 ; calc. 58,11.

CHAPITRE II

ÉTUDE PARTICULIÈRE DU CHLORO-5 MÉTHOXY-3 PHÉNYLPENTYNE-1 ET DU BROMO-5 MÉTHOXY-3 PHÉNYLPENTYNE-1

I. — Action des alcoolates alcalins

Le méthylate et l'éthylate de sodium réagissent sur le chloro-5 méthoxy-3 phénylpentyne-1 en donnant les éther-oxydes attendus. Il ne se forme pas d'éthylénique.

La réaction n'est pas totale et, comme il n'y a que peu d'écart entre le point d'ébullition du composé initial et ceux des deux éther-oxydes, il n'est pas possible de préparer par cette méthode un produit pur, exempt d'halogène.

Nous avons pu atteindre ce résultat en partant du bromo-5 méthoxy-3 phénylpentyne-1 qui bout à une température nettement plus élevée. La distillation permet alors une séparation rigoureuse.

Méthylate de sodium. — On prépare une solution de méthylate de sodium avec :

Sodium	2,40 g. (excès de 50 o/o)
Alcool méthylique absolu	100 cm³

On y ajoute :

Bromo-5 méthoxy-3 phénylpentyne-1 . .	18 g.

et on chauffe à reflux pendant 3 heures.

Le produit est alors repris par l'eau puis extrait à l'éther.

La distillation fournit 10 g. de diméthoxy-3.5 phénylpentyne-1 (Rendement : 65 o/o).

Diméthoxy-3.5 phénylpentyne-1 $C_{13}H_{16}O_2$:

$$C_6H_5 - C \equiv C - \underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2 - OCH_3.$$

Liquide jaune clair :

Eb : 126° ; $n_D^{20} = 1{,}5248$; $d_4^{20} = 1{,}011$. R. M. : tr. 61,82 ; calc. 59,943.

Anal. : Tr. o/o : C, 76,05 ; H, 7,92. — Calc. : C, 76,47 ; H, 7,84.
Tr. o/o : CH_3O, 14,25. — Calc. : 14,90.

Ethylate de sodium. — En effectuant la même opération en présence d'éthylate, on obtient 5 g. d'éther-oxyde (Rendement : 30 o/o).

Ethoxy-5 méthoxy-3 phénylpentyne-1 $C_{14}H_{18}O_2$:

$$C_6H_5 - C \equiv C - \underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2 - OC_2H_5.$$

Liquide jaune clair :

Eb_5 : 134° ; $n_D^{20} = 1{,}5208$; $d_4^{20} = 1{,}003$. R. M. : tr. 66,16 ; calc. 64,563.

Anal. : Tr. o/o : C, 76,57 ; H, 8,33. — Calc. : C, 77,06 ; H, 8,26.

Dosage des groupements alcoxy (Zeisel) :

Mat. : 0,2055 g.

	Calculé (pour $C_{14}H_{18}O_2$)	Trouvé
Poids du précipité d'iodure d'argent	0,4430 g.	0,4351 g.

II. — Acétylation des halogéno-5 méthoxy-3 phénylpentyne-1

L'halogène des deux dérivés considérés est assez peu réactif. On peut donc prévoir que la réaction avec l'acétate de sodium ne sera pas totale.

Comme le point d'ébullition de l'ester doit être plus proche de celui du dérivé bromé que de celui du dérivé chloré, il convient de choisir ce dernier comme point de départ pour les raisons déjà indiquées.

La technique classique d'acétylation qui consiste à chauffer le produit halogéné avec une solution acétique d'acétate de sodium ne donne ici aucun résultat.

La substitution de l'acétate d'argent à l'acétate de sodium n'apporte pas d'amélioration.

Si l'on opère avec l'acétate de sodium, en présence d'une petite quantité d'iodure de potassium comme catalyseur, la réaction s'effectue avec un rendement appréciable.

On chauffe à reflux pendant 40 heures :

Chloro-5 méthoxy-3 phénylpentyne-1 . .	40 g.
Acétate de sodium fondu	18 g.
Acide acétique glacial	100 cm³
Iodure de potassium	1 g.

Après refroidissement, on reprend par l'eau et on extrait à l'éther. La couche éthérée est débarrassée de l'acide acétique par lavage à l'eau. On chasse l'éther et on distille le résidu sous vide.

On récupère tout d'abord 18 g. du dérivé chloré initial qui passe à 138° sous 5 mm. Ensuite, la température d'ébullition s'élève et se stabilise vers 155°. Il passe alors 15 g. d'ester acétique. Le rendement est de 30 o/o.

Acétate du méthoxy-3 phénylpentyne-1 ol-5 $C_{14}H_{16}O_3$:

$$C_6H_5 - C \equiv C - \underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2 - O - COCH_3.$$

Eb_5 : 154°-155° ; $n_D^{20} = 1{,}5277$; $d_4^{20} = 1{,}095$. R. M. : tr. 65,21 ; calc. 64,574.

Anal. : Tr. o/o : C, 71,63 ; H, 6,84. — Calc. : C, 72,41 ; H, 6,89.

Indice de saponification. — Tr. 234 ; calc. 241.

Passage au méthoxy-3 phénylpentyne-1 ol-5

10 g. de l'ester acétique précédent sont chauffés à reflux pendant 1 heure avec un excès de 50 o/o de potasse alcoolique à 30 o/o. L'alcool est chassé sous vide. On reprend par l'eau et on extrait à l'éther.

La distillation fournit 7 g. de méthoxy-3 phénylpentyne-1 ol-5 (Rendement : 80 o/o).

Méthoxy-3 phénylpentyne-1 ol-5 $C_{12}H_{14}O_2$:

$$C_6H_5 - C \equiv C - \underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2OH.$$

Liquide jaune clair.

Eb_5 : 147°; $n_D^{20} = 1{,}5500$; $d_4^{20} = 1{,}062$. R. M. : tr. 56,99 ; calc. 54,930.

Anal. : Tr. o/o : C, 75,01 ; H, 7,44. — Calc. : C, 75,79 ; H, 7,37.
Tr. o/o : OH, 8,80. — Calc. : 8,95.

III. — Hydrogénation des halogéno-5 méthoxy-3 phénylpentyne-1

L'hydrogénation totale de ces dérivés, réalisée à 70° sous une pression de 100 kg/cm², en présence de nickel de Raney et de potasse nous a conduit au méthoxy-3 phénylpentane.

A titre de vérification, nous avons préparé ce dernier par action du chlorure de phényléthylmagnésium sur l'oxyde de méthyle propyle-α chloré.

La condensation donne, avec un rendement de 60 o/o, un produit identique à celui qui résulte des hydrogénations précédentes.

Méthoxy-3 phénylpentane $C_{12}H_{18}O$:

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_3.$$

Eb_{18} : 120° ; $n_D^{20} = 1{,}4884$; $d_4^{28} = 0{,}922$. R. M. : tr. 55,66 ; calc. 55,682.

Anal. : Tr. o/o : C, 79,91 ; H, 10,00. — Calc. : C, 80,89 ; H, 10,11.

Le méthoxy-3 phénylpentane est le seul produit d'hydrogénation que nous ayons obtenu à partir des halogéno-5 méthoxy-3 phénylpentyne-1. Les intermédiaires n'ont pas été isolés, mais nous avons préparé le méthoxy-3 phénylpentène-1 en fixant sur le méthoxy-3 phénylpentyne-1 la moitié du volume théorique d'hydrogène.

Méthoxy-3 phénylpentène-1 $C_{12}H_{16}O$:

$$C_6H_5 - CH = CH - \underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_3.$$

Eb_{20} : 120° ; $n_D^{20} = 1{,}5111$; $d_4^{20} = 0{,}941$; R. M. : tr. 56,04 ; calc. 55,215.

Anal. : Tr. o/o : C, 81,02 ; H, 9,06. — Calc. : C, 81,81 ; H, 8,99.

La position de la double liaison a été vérifiée par l'ozonolyse qui conduit à l'aldéhyde benzoïque.

En conclusion, les dérivés du méthoxy-3 phénylpentyne-1, halogénés en position 5, se prêtent assez bien aux réactions de double décomposition.

Cependant, le passage au nitrile n'a pu être réalisé, de même que la condensation avec le malonate d'éthyle sodé.

Il n'a pas non plus été possible d'éliminer une molécule d'hydracide pour créer une liaison éthylénique.

CONCLUSIONS

Au cours de ce travail, nous avons montré que le bromure de phényléthynylmagnésium se condense avec les éther-oxydes halogénés dans des conditions satisfaisantes, grâce auxquelles il nous a été donné de préparer une série nouvelle de dérivés du phénylacétylène.

De leur étude systématique, plusieurs constatations se dégagent :

La triple liaison fixe avec facilité deux atomes de brome. Il se forme un éthylénique dibromé mais ce terme de la bromuration n'est jamais dépassé.

L'hydrogénation de la liaison acétylénique s'effectue régulièrement avec le nickel de Raney. Si l'on opère sans précautions spéciales, le dérivé obtenu est un éther-oxyde saturé mais une hydrogénation ménagée n'aboutit qu'au premier stade de la saturation : elle donne un éthylénique.

Il est à noter que l'hydratation de la liaison acétylénique ne s'est montrée possible en aucun cas.

En traitant par la poudre de zinc le bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1, composé dont l'atome d'halogène est en α par rapport à la fonction éther-oxyde, nous avons déterminé le départ simultané du brome et du groupement éthoxy. Le produit issu de cette réaction est le phénylbutène-3 yne-1.

Nous sommes arrivés au même carbure dans des conditions plus avantageuses en enlevant une molécule d'acide bromhydrique à des dérivés bromés non éthoxylés : le bromo-3 phénylbutyne-1 et le bromo-4 phénylbutyne-1.

Enfin, nous avons examiné la mobilité de l'atome de chlore ou de brome dans les différents dérivés halogénés obtenus. L'aptitude réactionnelle de l'halogène dépend essentiellement de sa position par rapport à la triple liaison :

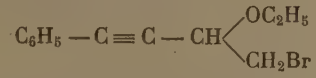
Les réactions de double décomposition s'effectuent assez facilement s'il est en α ou γ. Toutefois, sa réactivité n'est pas suffisante pour permettre la cyanuration.

D'autre part, les deux positions considérées ne sont pas favorables à la création d'une liaison éthylénique par élimination d'une molécule d'hydracide. La réaction s'opère, en effet, avec un rendement défectueux.

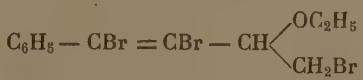
Ces caractères sont complètement inversés quand on passe au bromo-4 phénylbutyne-1 ou au bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1 qui ont l'atome de brome en position β par rapport à la triple liaison. Si l'on traite ces dérivés par les alcoolates alcalins, on observe la particularité suivante : il ne se crée pas de fonction éther-oxyde mais une double liaison apparaît. Par contre les réactions de double décomposition, qui demeurent possibles quand l'halogène est en α ou en γ, ne s'effectuent pas s'il occupe la position β.

Composés préparés au cours de ce travail et non encore signalés à notre connaissance.

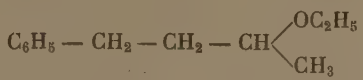
(1) Bromo-4 éthoxy-3 phénylbutyne-1 :



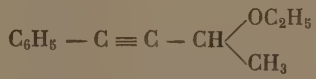
(2) Tribromo-1.2.4 éthoxy-3 phénylbutène-1 :



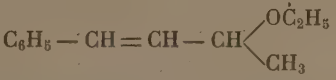
(3) γ-éthoxybutylbenzène :



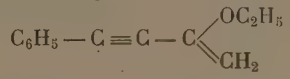
(4) Ethoxy-3 phénylbutyne-1 :



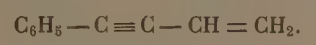
(5) Ethoxy-3 phénylbutène-1 :



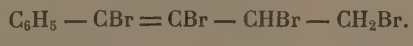
(6) Ethoxy-3 phénylbutène-3 yne-1 :



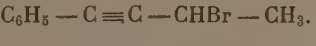
(7) Phénylbutène-3 yne-1 :



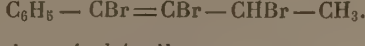
(8) Tétrabromo-1.2.3.4 phénylbutène-1 :



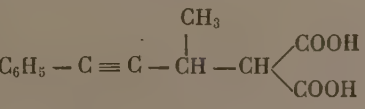
(9) Bromo-3 phénylbutyne-1 :



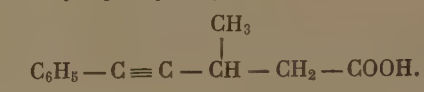
(10) Tribromo-1.2.3 phénylbutène-1 :



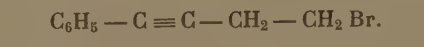
(11) Méthyl-3 dicarboxy-4 phénylbutyne-1 :



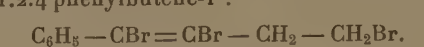
(12) Méthyl-3 carboxy-4 phénylbutyne-1 :



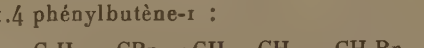
(13) Bromo-4 phénylbutyne-1 :



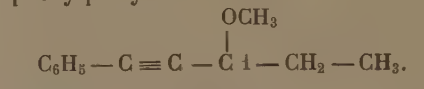
(14) Tribromo-1.2.4 phénylbutène-1 :



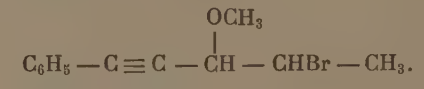
(15) Dibromo-1.4 phénylbutène-1 :



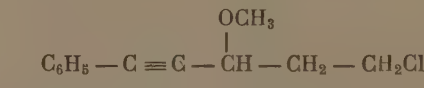
(16) Méthoxy-3 phénylpentyne-1 :



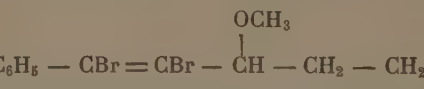
(17) Bromo-4 méthoxy-3 phénylpentyne-1 :



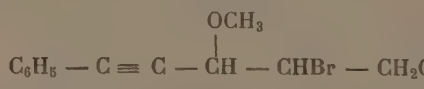
(18) Chloro-5 méthoxy-3 phénylpentyne-1 :



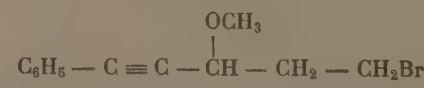
(19) Dibromo-1.2 chloro-5 méthoxy-3 phénylpentène-1 :



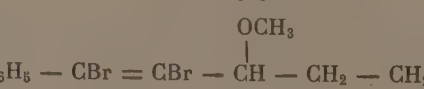
(20) Bromo-4 chloro-5 méthoxy-3 phénylpentyne-1 :



(21) Bromo-5 méthoxy-3 phénylpentyne-1 :



(22) Tribromo-1.2.5 méthoxy-3 phénylpentène-1 :



(23) Diméthoxy-3.6 phénylpentyne-1 :

$$C_6H_5 - C \equiv C - \underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2 - OC_2H_5.$$

(24) Ethoxy-5 méthoxy-3 phénylpentyne-1 :

$$C_6H_5 - C \equiv C - \underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2 - OC_2H_5.$$

(25) Ester acétique du méthoxy-3 phénylpentyne-1 ol-5 :

$$C_6H_5 - C \equiv C - \underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2 - OCOCH_3.$$

(26) Méthoxy-3 phénylpentyne-1 ol-5 :

$$C_6H_5 - C \equiv C - \underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2OH.$$

(27) Méthoxy-3 phénylpentane :

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_3.$$

(28) Méthoxy-3 phénylpentène-1 :

$$C_6H_5 - CH = CH - \underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_3.$$

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Energie de sublimation du carbone.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 19 janvier 1948.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. CABANNES

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

J. SARRAILH.

DÉPÔT LÉGAL : 1948, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 817, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, N° 896 — 6-1948.